

УДК 548.0; 538.945

ВИЦИНАЛЬНЫЙ РОСТ КАК ВОЗМОЖНАЯ СТРУКТУРНАЯ ПЕРВОПРИЧИНА НЕМАТИЧЕСКОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ В $Sr_xBi_2Se_3$

В. П. Мартовицкий¹, Ю. Г. Селиванов¹, А. Ю. Кунцевич^{1,2}

Исследуется структура слоистых кристаллов $Sr_xBi_2Se_3$, демонстрирующих нематическую сверхпроводимость. Показывается, что чем больше степень нематичности (сверхпроводящей и структурной), тем больше ориентация границы блока отклоняется от оси c кристалла. Это указывает на то, что рост блока происходит не вдоль базисных плоскостей, а под углом к ним. Такой рост может являться причиной образования выделенного направления в системе.

Ключевые слова: нематическая сверхпроводимость, топологические изоляторы, рентгеноструктурный анализ, рост кристаллов.

Введение. Сверхпроводимость в слоистом материале $Sr_xBi_2Se_3$, открытая в 2015 году [1], обладает кажущимся парадоксальным свойством нематичности: в то время как сам кристалл принадлежит к тригональной сингонии (группа $R\bar{3}m$) и обладает осью вращения 3 порядка, в плоскости слоев имеется направление, вдоль которого второе критическое поле H_{c2} максимально [2–5]. Подобным свойством обладает также Bi_2Se_3 , допированный Cu [6] и Nb [7]. Обзор явления нематической сверхпроводимости (НСП) сделан в работе [8].

С теоретической точки зрения, феноменология этого явления дается теорией Гинзбурга–Ландау с 2-компонентным векторным параметром порядка [9]. Тем не менее, даже в этой теории приходится предполагать т.н. поле нарушения симметрии, которое задает направление нематичности.

Для выяснения природы этого поля нашей группой в ФИАН в работе [4] впервые были проведены одновременно транспортные и рентгеновские исследования высокого разрешения на монокристаллах $Sr_xBi_2Se_3$ и обнаружены малые структурные искажения

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: martovickijvp@lebedev.ru.

² МФТИ, 141701 Россия, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

кристаллов, коррелирующие с направлением нематичности. В дальнейшем [5] мы занялись селекцией монокристаллов и на них установили однозначное соответствие между направлениями структурной деформации и НСП: для сжатых образцов направление на максимум H_{c2} поля было перпендикулярно оси сжатия, а для растянутых – параллельно оси растяжения. Такое поведение и ожидалось для сверхпроводимости с нечетным спариванием из теории [9] с векторным параметром порядка. При этом, однако, наблюдались кристаллические блоки (даже соседние внутри одного кристалла) с самой разной степенью сжатия/растяжения. Ответа на вопрос, почему (на микроскопическом уровне) кристаллы вырастают сжатыми или растянутыми, не было. Настоящая работа призвана хотя бы частично заполнить этот пробел.

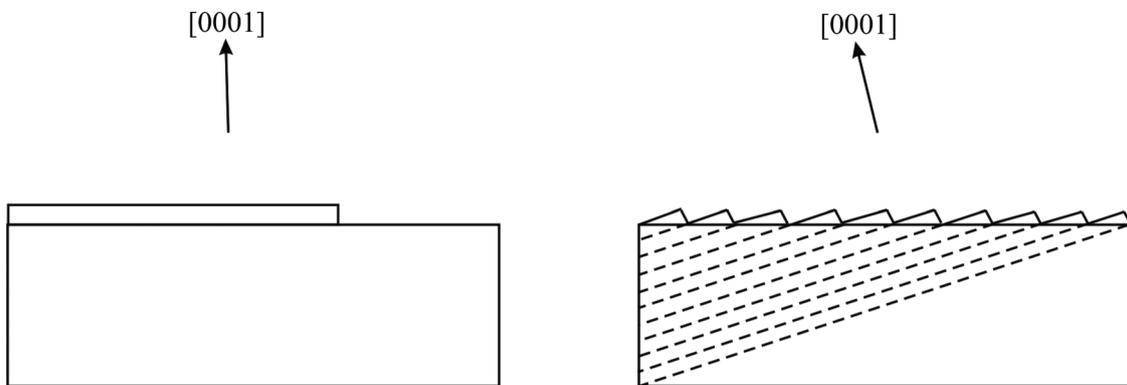


Рис. 1: Послойный (слева) и вицинальный (справа) рост кристаллов. $[0001]$ указывает направление базисной плоскости.

Мы анализируем рентгеновские данные НСП образцов $Sr_xBi_2Se_3$, состоящих из небольшого количества блоков. По этим данным мы можем предположить, как эти кристаллы росли из расплава. Более конкретно, образование деформации кристаллической решетки в базальной плоскости кристалла сопровождается т.н. вицинальным ростом (ВР). Вицинальным (рис. 1) называется рост кристалла поверхностями, отклоненными от плоскостей, растущих послойным ростом. ВР используется в полупроводниковой промышленности для эпитаксии слоев с различными радиусами катионов. Существуют коммерческие подложки Si, GaAs, InP как “нулевой” ориентации (относительно плоскостей (001) или (111)), так и с отклонением от них на $3-4^\circ$. Разориентированные подложки увеличивают число ступеней роста [10] и помогают уменьшить сегрегацию того катиона, который отталкивается ростовой поверхностью из-за возрастания напряжений несоответствия на подложках нулевой ориентации [11–12].

Образцы и методики. Детали роста кристаллов описаны в работах [4, 13]. Рост происходил методом Бриджмена при медленном охлаждении расплава от 850 °С до 650 °С. Затем следовал длительный отжиг при 650 °С и закалка в воду. Из полученной кристаллической булы выкалывались маленькие кусочки кристаллов. Ось с кристалла (перпендикулярная базисной плоскости) оказывалась ориентирована примерно перпендикулярно оси ампулы.

Это значит, что рост происходил вдоль градиента температуры и, в основном, в плоскости слоев. Номинально, как и в работах [1–3], мы добавляли к соединению Bi_2Se_3 сверхстехиометрическое количество Sr ($x = 0.1 - 0.15$). Как показано ранее [1], далеко не весь стронций входит в кристалл, часть его сегрегируется в виде включений второй фазы [13].

Наиболее вероятно, что по мере роста концентрация стронция в расплаве возрастала вследствие его ограниченного вхождения в кристаллическую матрицу. Кроме того, расплав тройного соединения оставлял налет на стенках кварцевых ампул, что не наблюдалось при росте бинарного Bi_2Se_3 . Поэтому логично ожидать, что свойства кристалла могут иметь градиент как вдоль оси роста, так и в радиальном направлении. Поскольку полученные кристаллы состоят из блоков, размеры которых не превышают $1 \times 1 \text{ мм}^2$, единственным возможным методом выявления вицинального роста является сравнение разориентации блоков, выросших друг на друга в одном кристаллите. Для анализа полученных кристаллов мы использовали монокристалльную рентгеновскую дифрактометрию высокого разрешения, а также магнитотранспортные измерения при низких температурах, как детально описано в работах [4, 5].

Результаты. Аналогичные результаты были получены примерно на 10 кристаллах. На рис. 2(a), (b) приведены зарисовки двух выборочных образцов, выколотых из разных частей булы, и состоящих из двух-трех последовательно выросших кристаллитов, каждый из которых – монокристаллит. По интенсивности пиков на кривых качания для образца 317В на симметричном рефлексе (000 15) (рис. 2(c)) нетрудно догадаться, к какому конкретно блоку относится каждый пик. Верхние кристаллиты показаны серым и их толщина меньше глубины проникновения рентгеновского излучения (Cu K_α -линия) в Bi_2Se_3 ($\sim 10 \text{ мкм}$). Образец 317А состоит из блоков практически одинаковой ориентации (рис. 2(a) – нижняя панель), а образец 317В (рис. 2(b) – нижняя панель) – из сильно разориентированных друг относительно друга и относительно скола блоков, как следует из кривых качания (рис. 2(c)) на симметричном рефлексе.

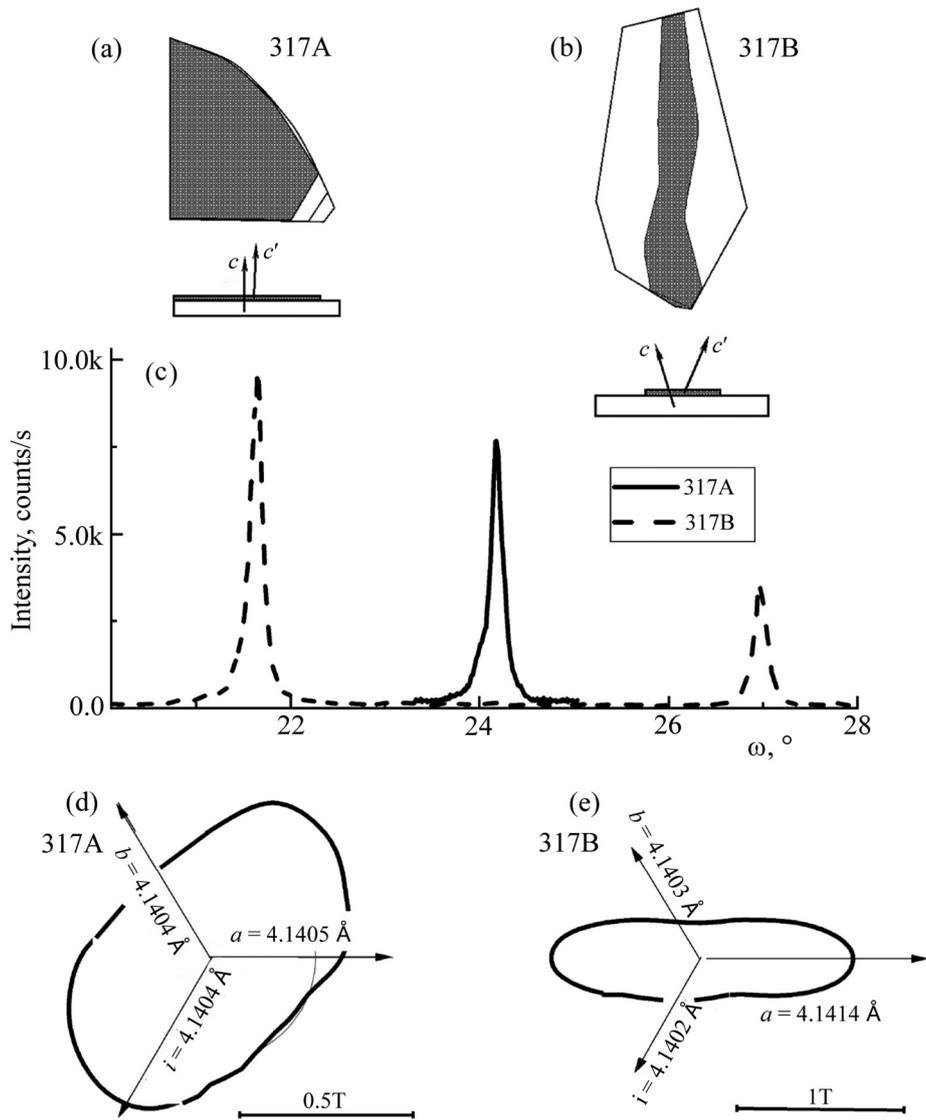


Рис. 2: (a)–(b) Схематическое изображение двух двублочных кристаллов (виды сверху и сбоку). На видах сбоку указаны направления оси c для блоков. (c) Рентгенодифракционные кривые качания на рефлексе $(000\ 15)$, из которых следует малая разориентация блоков в образце 317A и большая – в образце 317B. (d)–(e) Зависимость критического поля H_{c2} от угла в плоскости слоев в полярных координатах. Расстояние от начала координат до черной линии, нормированное на масштабный отрезок при температуре 2.2 K, а также параметры решетки в плоскости, измеренные из $2\theta/\omega$ рентгеновских кривых (стрелки и подписанные значения).

К этим кристаллам были сделаны контакты, а затем измерено поле H_{c2} в плоскости слоев в зависимости от азимутального угла ϕ по критерию середины сверхпроводящего перехода (примеры данных показаны на рис. 2(d), (e)). Образец 317А демонстрирует гораздо более изотропную зависимость $H_{c2}(\varphi)$. Измерение параметров решетки в базисной плоскости при помощи $2\theta/\omega$ сканирования третьим кристаллом-анализатором [4, 5] на асимметричном рефлексе ($2\ 0\ \bar{2}\ 5$) также показало, что в образце 317А все направления практически идентичны, а в образце 317В явно присутствует выделенное направление максимального растяжения (самая длинная стрелка на рис. 2(e)), т.н. структурная нематичность. Это наблюдение свидетельствует о том, что вицинальность поверхности кристалла и наличие в нем структурных искажений связаны.

Дискуссия и выводы. Рост слоистых кристаллов происходит слоями вдоль базисной плоскости, к боковым ступеням которых присоединяются новые атомы. Образование новых слоев роста происходит либо на дислокациях с винтовой компонентой, либо двумерным зарождением, и этот процесс относительно медленный. Если в ростовой среде присутствуют примеси, “отравляющие” ступени роста, то они могут задерживать боковое распространение растущего слоя. Если эта задержка будет существенной, то над растущим слоем успеет зародиться и начать распространяться новый слой с новыми ступенями роста. В результате грань, растущая с большим количеством ступеней роста, становится вицинальной. Образование таких граней – хорошо известное в минералогии явление, называемое антискелетным ростом кристалла [14]. Наблюдение в данной работе двух сросшихся блоков с разориентацией их осей c на несколько градусов – прямое указание на то, что они росли вицинальным образом.

В данной работе установлена корреляция между вицинальностью и структурными искажениями, приводящими к небольшому удлинению одной из трех симметрично эквивалентных осей в базисной плоскости. Наблюдаемая нематичность H_{c2} является следствием этой асимметрии [5]. Например, может быть такой сценарий: на “отравленную” стронцием ступень роста, может сесть ещё большое количество атомов стронция, как бы формируя цепочку. Когда цепочка насытилась и атомы Sr больше не садятся, кристалл прорастает дальше. Таким образом, в кристалле возникает выделенное направление “вдоль ступеней”. Доказать такое структурное упорядочение – это, конечно, сложная материаловедческая задача, хотя сценарий образования цепочек, безусловно, объяснил бы многие, если не все имеющиеся эксперименты. Можно придумать и другие сценарии. В общем случае, безотносительно конкретного микроскопического механизма для ступеней роста, направления в базисной плоскости вдоль и поперек оси ампулы

не эквивалентны, что приводит к анизотропии свойств по принципу Кюри, согласно которому результирующая симметрия свойств кристалла является наложением на симметрию кристалла симметрии растущей среды. В рассмотренном механизме важно, что основными управляющими параметрами являются градиент температуры, концентрация стронция в расплаве, а также время (роста и отжига). Мы полагаем, что оптимизация этих параметров, в конце концов, позволит понять на структурном уровне и научиться контролировать нематическую сверхпроводимость в $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

Работа поддержана грантом РНФ № 17–12–01544. Исследования проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИАН.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Z. Liu, X. Yao, J. Shao, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10512 (2015).
- [2] Y. Pan, A. M. Nikitin, G. K. Arazi, et al., *Sci. Rep.* **6**, 28632 (2016).
- [3] M. P. Smylie, K. Willa, H. Claus, et al., *Sci. Rep.* **8**, 7666 (2018).
- [4] A. Yu. Kuntsevich, M. A. Bryzgalov, V. A. Prudkoglyad, et al., *New Jour. of Phys.* **20**, 103022 (2018).
- [5] A. Yu. Kuntsevich, M. A. Bryzgalov, V. P. Martovitskii, et al., *Phys. Rev. B* **100**, XXXXXX (2019).
- [6] K. Matano, M. Kriener, K. Segawa, et al., *Nat. Phys.* **12**, 852 (2016).
- [7] T. Asaba, et al., *Phys. Rev. X* **7**, 011009 (2017).
- [8] S. Yonezawa, *Condensed Matter* **4**, 2 (2019).
- [9] L. Fu, *Phys. Rev. B* **90**, 100509(R) (2014).
- [10] C. Teichert, *Physics Reports* **365**, 335 (2002).
- [11] K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki, et al., *Appl. Phys. Lett.* **61**, 557 (1992).
- [12] P. Disseix, J. Leymarie, A. Vasson, et al., *Phys. Rev. B* **55**, 2406 (1997).
- [13] A. Yu. Kuntsevich, V. P. Martovitskii, G. V. Rybalchenko, et al., *Materials* **12**, 3899 (2019).
- [14] I. Sunagawa, *Crystals. Growth, Morphology, and Perfection* (Cambridge Univ. Press, 2005).

Поступила в редакцию 10 декабря 2019 г.

После доработки 24 февраля 2020 г.

Принята к публикации 28 февраля 2020 г.